

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012944

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl. C08L101/00
B32B 27/00
B65D 81/24
C08J 5/18
C08K 3/10
C08L 29/04
C08L 67/00
C08L 77/00
// (C08L101/00
C08L 13:00)

(21)Application number : 2002-066730

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD

(22)Date of filing : 12.03.2002

(72)Inventor : KITANO YOSHIHIRO
KIKUCHI ATSUSHI
KOMATSU IKUO
YAMADA TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 2001130181 Priority date : 26.04.2001 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT MOLDABILITY AND GAS BARRIER PROPERTY, AND PACKAGING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which has excellent oxygen absorbency, and decreases oxygen permeation through a resin layer over a long time, and besides, has excellent moldability and mechanical strength.

SOLUTION: The resin composition having the excellent moldability and gas barrier property comprises a thermoplastic resin which has solubility parameter (an Sp value) of ≥ 9.5 and is possible to melt extrude, an organic component having a functional group at a side chain or a terminal, and a transition-metal catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-12944
(P2003-12944A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	3 E 0 6 7
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	H 4 F 0 7 1
B 6 5 D 81/24		B 6 5 D 81/24	4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-66730 (P2002-66730)
(22) 出願日 平成14年3月12日 (2002.3.12)
(31) 優先権主張番号 特願2001-130181 (P2001-130181)
(32) 優先日 平成13年4月26日 (2001.4.26)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003768
東洋製罐株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(72) 発明者 北野 善弘
神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4
東洋製罐グループ総合研究所内
(72) 発明者 菊地 淳
神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4
東洋製罐グループ総合研究所内
(72) 発明者 小松 威久男
神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4
東洋製罐グループ総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形性及びガス遮断性に優れた樹脂組成物及び包装材料

(57) 【要約】

【課題】 優れた酸素吸収性を有すると共に、樹脂層を通しての酸素透過を長期にわたって低減させることが可能でありしかも成形性や機械的強度にも優れている樹脂組成物を提供するにある。

【解決手段】 溶解度指数 (S p 値) が 9.5 以上で且つ溶融押出可能な熱可塑性樹脂と、側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能な有機成分と、遷移金属触媒とを含有することを特徴とする成形性及びガス遮断性に優れた樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶解度指数 (S p 値) が 9.5 以上で且つ溶融押出可能な熱可塑性樹脂と、側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能な有機成分と、遷移金属触媒とを含有することを特徴とする成形性及びガス遮断性に優れた樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂が連続相として存在し、酸化可能な有機成分が分散相として存在することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド乃至その共重合体及びポリエ 10
ステルからなる群より選択された少なくとも 1 種の樹脂からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 酸化可能な有機成分が酸または酸無水物で変性されたポリエンオリゴマー乃至ポリマーからなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 酸化可能な有機成分が熱可塑性樹脂中に分散体の最小長さが 400 nm 以下の分散粒径で分散し 20
ていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 遷移金属触媒がコバルト、マンガン、銅及び鉄からなる群より選択された少なくとも 1 種の金属の有機塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 樹脂組成物中に酸化性有機成分が 0.01 乃至 10 重量%の量で存在し、これらの合計量を基準として遷移金属触媒が金属量換算で少なくとも 300 p 30
pm の量で存在することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の樹脂組成物からなる少なくとも 1 個の層を有することを特徴とする成形性及びガス遮断性に優れた包装材料。

【請求項 9】 前記層が中間層であり、更に耐湿性樹脂からなる内層及び外層を有することを特徴とする請求項 8 に記載の包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は成形性及びガス遮断性に優れた樹脂組成物及びこの樹脂組成物から形成され 40
た包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、包装容器としては、金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器等が使用されているが、容器内に残留する酸素や容器壁を透過する酸素による内容物の変質やフレーバー低下が問題となっている。

【0003】 特に、金属缶やガラスビンでは容器壁を通しての酸素透過がゼロであり、容器内に残留する酸素のみが問題であるのに対して、プラスチック容器の場合に 50

は器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容品の保存性の点で問題となっている。

【0004】 これを防止するために、プラスチック容器では容器壁を多層構造とし、その内の少なくとも一層として、エチレンービニルアルコール共重合体等の耐酸素透過性を有する樹脂を用いることが行われている。

【0005】 容器内の酸素を除去するために、脱酸素剤の使用も古くから行われており、これを包装材料に適用した例としては、特公昭 62-1824 号公報の発明があり、これによると、酸素透過性を有する樹脂に鉄粉などの還元性物質を主剤とする脱酸素剤を配合して成る層と、酸素ガス遮断性を有する層とを積層して、包装用多層構造物とする。

【0006】 本発明者等の提案に係る特公平 4-60826 号公報には、20℃及び 0%RH での酸素透過係数が 10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 以下で且つ 20℃及び 100%RH での水分吸着量が 0.5% 以上であるガスバリアー性熱可塑性樹脂に遷移金属の有機金属錯体を配合した樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成ることを特徴とするプラスチック多層容器が記載されている。

【0007】 特許 2991437 号公報には、ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物または該組成物の層を含有する包装用障壁において、組成物が酸化可能な有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁が記載されており、酸化可能な有機成分としては、ポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドが使用されることも記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 鉄粉等の酸素吸収剤を樹脂に配合して、包装材料の器壁に用いる方法は、酸素吸収性能が大きいという点では満足できるものであるが、樹脂を固有の色相に着色するために、透明性が要求される包装の分野には使用できないという用途上の制約がある。

【0009】 一方、遷移金属系触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物は、実質上透明である包装容器にも適用できるという利点を有しているが、遷移金属系触媒を配合した基材樹脂が酸化により劣化するため、器壁を通しての酸素透過が経時により大きくなり、また容器の強度も低下するという欠点がある。

【0010】 本発明者らは、特定の熱可塑性樹脂中に酸化性有機成分及び遷移金属触媒を配合した樹脂組成物は、成形性に優れていると共に、ガス遮断性にも優れていることを見出した。即ち、本発明の目的は、優れた酸素吸収性を有すると共に、樹脂層を通しての酸素透過を長期にわたって低減させることが可能でありしかも成形性や機械的強度にも優れている樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、樹脂組成物の層が酸素吸

収性に優れていると共に、樹脂層自体が優れた酸素バリア性や強度をも保持している機能分離型の樹脂層を備えた包装材料を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A)溶解度指数(Sp値)が9.5以上で且つ溶融押出可能な熱可塑性樹脂と、(B)側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能な有機成分と、(C)遷移金属触媒とを含有することを特徴とする成形性及びガス遮断性に優れた樹脂組成物が提供される。本発明の樹脂組成物においては、

1. 熱可塑性樹脂が連続相として存在し、酸化可能な有機成分が分散相として存在すること、
2. 熱可塑性樹脂がエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド乃至その共重合体及びポリエステルからなる群より選択された少なくとも1種の樹脂からなること、
3. 酸化可能な有機成分が酸または酸無水物で変性されたポリエンオリゴマー乃至ポリマーからなること、
4. 酸化可能な有機成分が熱可塑性樹脂中に分散体の最小長さが400nm以下の分散粒径で分散していること、
5. 遷移金属触媒がコバルト、マンガン、銅及び鉄からなる群より選択された少なくとも1種の金属の有機塩であること、
6. 樹脂組成物中に酸化性有機成分が0.01乃至10重量%の量で存在し、これらの合計量を基準として遷移金属触媒が金属量換算で少なくとも300ppmの量で存在すること、

が好ましい。本発明によればまた、上記樹脂組成物からなる少なくとも1個の層を有することを特徴とする成形性及びガス遮断性に優れたプラスチック容器が提供される。本発明の包装材料では、前記層が中間層であり、更に耐湿性樹脂からなる内層及び外層を有することが好ましい。

【0012】

【発明の実施形態】〔作用〕本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒を含有してなるが、熱可塑性樹脂として、溶解度指数(Sp値)が9.5以上で且つ溶融押出可能な熱可塑性樹脂を選択し、酸化可能な有機成分(酸化性有機成分とも呼ぶ)として、側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能な有機成分を選択し、これらを組み合わせることが特徴である。

【0013】本発明に用いる熱可塑性樹脂は9.5以上の溶解度指数を有することが、樹脂組成物のガス遮断性や強度等の物性に関して重要である。本明細書において、溶解度指数(Solubility Parameter Sp値)とは凝集エネルギー密度(cal/c.c.)の1/2乗値として定義されるもので、水素結合の強さと密接に関連するものであ

り、値が大きいほど水素結合の強さの程度が大きいことを示すものである。

【0014】本発明に用いる熱可塑性樹脂は、樹脂組成物の主たる成分、即ちマトリックスとなるものであるが、この熱可塑性樹脂が上記範囲の溶解度指数(Sp値)を有することにより、水素結合の程度が大きく、これにより優れたガス遮断性が得られるものである。また、上記範囲の溶解度指数(Sp値)を有する熱可塑性樹脂では、凝集エネルギー密度も大きく、樹脂組成物の機械的強度をも高く維持でき、また満足すべき成形性も得られるという利点を与えるものである。

【0015】本発明では、酸化性有機成分として、側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能な有機成分を用いる。この酸化性有機成分は、後述する遷移金属触媒の作用により専ら酸化されることにより酸素を吸収する作用を示すものであるが、この酸化性有機成分として、側鎖または末端に官能基を有するものを用いることにより、酸化性有機成分の熱可塑性樹脂中への分散性を向上させ、優れた加工性が得られると共に、酸化性有機成分の酸化による酸素の吸収を促進することができる。

【0016】酸化性有機成分では、この有機成分の活性な炭素原子の位置で水素原子の引き抜きが容易に行われ、これによりラジカルが発生すると考えられる。遷移金属触媒と上記酸化性有機成分とを含有する組成物での酸素吸収は、当然のことながら、この有機成分の酸化を経由して行われるものであり、この酸化は、①遷移金属触媒による炭素原子からの水素原子の引き抜きによるラジカルが発生、②このラジカルへの酸素分子の付加によるパーオキシラジカルが発生、③パーオキシラジカルによる水素原子の引き抜きの各素反応を通して生じると信じられる。

【0017】ところが、常態でも樹脂の劣化を生じないような少量の遷移金属触媒の共存下では、上記ラジカルが発生や、酸素の付加には誘導期があり、これらの素反応が必ずしも迅速且つ有効には行われていないと考えられる。これに対して、本発明で使用される官能基含有酸化性有機成分では、カルボン酸基、カルボン酸無水物基等の官能基を有しており、前記誘導期の短縮に有効に役立っていると信じられる。即ち、前記官能基は何れも電子吸引性の基であり、前記二重結合隣接炭素原子を活性化させることがその理由であろう。

【0018】加えて、官能基含有酸化性有機成分を前記熱可塑性樹脂に配合すると、熱可塑性樹脂マトリックスに対する酸化性有機成分の分散性が向上し、樹脂組成物の加工性が向上するというきわめて好都合の作用が達成される。即ち、未変性の酸化性有機成分の場合、単に機械的な混練で分散させるため、分散性が不良であり、また分散の程度も不均一のものとなり易いという傾向があり、また樹脂組成物の加工性も低下するのを免れない。これに対して、官能基含有酸化性有機成分では、前述し

10

20

30

40

50

た官能基の存在により、 S_p 値の大きな熱可塑性樹脂に対する親和性が大であり、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂に対する分散性が良好で、樹脂組成物の加工性にも優れているという利点が達成されるものである。

【0019】本発明の樹脂組成物では、以上説明したとおり、熱可塑性樹脂が実質上酸化されることなく、ガス遮断性に役立ち、一方酸化性有機成分が酸化による酸素の吸収に役立ち、ガス遮断性と酸素吸収性とが、分離した機能分担で行われることが顕著な特徴である。

【0020】特に、熱可塑性樹脂が連続相（マトリックス）として存在し且つ酸化可能な有機成分が分散相として存在する分散構造では、分散相である酸化性有機成分の表面積が増大しているので、酸素の吸収が能率的に行われると共に、分散層の酸化が進行した後も、熱可塑性樹脂が連続相として残るので、優れたガス遮断性や機械的強度が維持されるという利点がある。また、酸化性有機成分が熱可塑性樹脂の連続相で覆われているので、衛生的特性にも優れているという利点もある。

【0021】〔熱可塑性樹脂〕本発明の樹脂組成物に用いる熱可塑性樹脂は、溶解度指数（ S_p 値）が9.5以上で且つ熔融押出可能なものである。上記条件を満足する限り、任意の熱可塑性樹脂を用いることができるが、特に好適なものとして、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド乃至その共重合体、バリアー性ポリエステル或いはそれらの組合せを挙げることができる。

【0022】酸素や香気成分に対するバリアー性に特に優れた樹脂として、エチレンービニルアルコール共重合体を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が20乃至60モル%、特に25乃至50モル%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンービニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で85：15の混合溶媒中30℃で測定して0.01dL/g以上、特に0.05 dL/g以上の粘度を有することが望ましい。

【0023】ポリアミド樹脂としては、(a)ジカルボン酸成分とジアミン成分とから誘導された脂肪族、脂環族或いは半芳香族ポリアミド、(b)アミノカルボン酸或いはそのラクタムから誘導されたポリアミド、或いはこれらのコポリアミド或いはこれらのブレンド物が挙げられる。

【0024】ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数4乃至15の脂肪族ジカルボン酸やテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。また、ジアミン成分としては、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,1

2-ジアミノドデカン等の炭素数4〜25とくに6〜18の直鎖状又は分岐鎖状アルキレンジアミンや、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、特にビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、1,3-ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジアミン、*m*-キシリレンジアミン及び／又は *p*-キシリレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミンが挙げられる。

【0025】アミノカルボン酸成分として、脂肪族アミノカルボン酸、例えば ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノオクタン酸、 ω -アミノウンデカン酸、 ω -アミノドデカン酸や、例えばパラアミノメチル安息香酸、パラアミノフェニル酢酸等の芳香脂肪族アミノカルボン酸等を挙げることができる。

【0026】これらのポリアミドの内でもキシリレン基含有ポリアミドが好ましく、具体的には、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリパラキシリレンピメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド等の単体重合体、及びメタキシリレン／パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンピメラミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン／パラキシリレンアゼラミド共重合体等の共重合体、或いはこれらの単体重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ピペラジンの如き脂環式ジアミン、パラビス（2アミノエチル）ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、 ϵ -カプロラクタムの如きラクタム、7-アミノヘプタン酸の如き ω -アミノカルボン酸、パラアミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等を共重合した共重合体が挙げられるが、*m*-キシリレンジアミン及び／又は *p*-キシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と、脂肪族ジカルボン酸及び／又は芳香族ジカルボン酸とから得られるポリアミドが特に好適に用いることができる。これらのキシリレン基含有ポリアミドでは、他のポリアミド樹脂に比して酸素バリアー性に優れており、本発明の目的に好ましいものである。

【0027】本発明では、ポリアミド樹脂が末端アミノ基濃度が40eq/10⁶g以上、一層好適には末端アミノ基濃度が50eq/10⁶gを超えるポリアミド樹脂であることが、ポリアミド樹脂の酸化劣化を抑制する点で好ましい。ポリアミド樹脂の酸化劣化、つまり酸素吸収と、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度とは密接な関係がある。即ち、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が上述した比較的高い範囲にある場合には、酸素吸収速度は殆どゼロかゼロに近い値に抑制されるのに対して、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が上記範囲を下回る

ようになると、ポリアミド樹脂の酸素吸収速度が増大する傾向がある。

【0028】これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、濃硫酸中1.0g/dlの濃度で且つ30℃の温度で測定した相対粘度(η_{rel})が1.1以上、特に1.5以上であることが望ましい。

【0029】熱可塑性樹脂として、テレフタル酸やイソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコールのようなジオール類とから誘導されたポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステルを用いることができる。ガスバリアー性に優れたものとして、いわゆるガスバリアー性ポリエステルを用いることもできる。このガスバリアー性ポリエステルは、重合体鎖中に、テレフタル酸成分(T)とイソフタル酸成分(I)とを、

T:I=95:5乃至5:95

特に75:25乃至25:75

のモル比で含有し且つエチレングリコール成分(E)とビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン成分(BHEB)とを、

E:BHEB=99.999:0.001乃至2.0:98.0

特に99.95:0.05乃至40:60

のモル比で含有する。BHEBとしては、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが好ましい。このポリエステルは、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般にフェノールとテトラクロロエタンとの50:50の重量比の混合溶媒中、30℃の温度で測定して、0.3乃至2.8dl/g、特に0.4乃至1.8dl/gの固有粘度 $[\eta]$ を有することが望ましい。

【0030】〔酸化性有機成分〕本発明に用いる酸化性有機成分は、側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能なものである。この酸化可能な有機成分は、水素の引き抜きが容易に行えるような活性な炭素原子を有するものが好ましく、このような活性炭素原子としては、これに必ずしも限定されないが、炭素-炭素二重結合に隣接する炭素原子、炭素側鎖の結合した第三級炭素原子、活性メチレン基が挙げられる。一方、側鎖または末端に存在する官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸塩の基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、カルボニル基、水酸基などが挙げられる。

【0031】酸化性有機成分としては、酸乃至酸無水物で変性されたポリエーオリゴマー乃至ポリマーを用いることが好ましい。かかるポリエーオリゴマーとしては、炭素原子数4~20のポリエー、鎖状乃至環状の共役乃至非共役ポリエーから誘導された単位を含むオリゴマー乃至ポリマーが好適に使用される。これらの単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘ

キサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロプレンなどが挙げられる。

【0032】これらのポリエーは、単独で或いは2種以上の組合せで、或いは他の単量体との組み合わせで単重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体などの形に組み込まれる。ポリエーと組み合わせで用いられる単量体としては、炭素原子数2~20の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンが挙げられ、他にスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどの単量体も使用可能である。

【0033】ポリエー系重合体としては、具体的には、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、天然ゴム、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等を挙げることができるが、これらの例に限定されない。

【0034】重合体中における炭素-炭素二重結合は、特に限定されず、ビニレン基の形で主鎖中に存在しても、またビニル基の形で側鎖に存在していてもよい。

【0035】これらのポリエー系重合体は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、水酸基が導入されていることが好ましい。これらの官能基を導入するのに用いられる単量体としては、上記の官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

【0036】これらの単量体としては、不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体を用いるのが望ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸無水物、ビシクロ[2,2,1]ヘプト

ー2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

【0037】ポリエン系重合体の酸変性は、炭素-炭素二重結合を有する樹脂をベースポリマーとし、このベースポリマーに不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の手段でグラフト共重合させることにより製造されるが、前述したポリエンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とをランダム共重合させることによっても製造することができる。

【0038】本発明の目的に特に好適な酸変性ポリエン系重合体は、不飽和カルボン酸乃至その誘導体を、0.01乃至10重量%含有していることが好ましい。不飽和カルボン酸乃至その誘導体の含有量が上記の範囲にあると、酸変性ポリエン系重合体の熱可塑性樹脂への分散が良好となると共に、酸素の吸収も円滑に行われる。また、末端に水酸基を有する水酸基変性ポリエン系重合体も良好に使用することができる。

【0039】本発明に用いるポリエン系重合体は、40℃における粘度が1乃至200 Pa・sの範囲にあることが酸素吸収性樹脂組成物の加工性の点で好ましい。

【0040】〔遷移金属触媒〕本発明に用いる遷移金属触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第VIII族金属成分が好ましいが、他に銅、銀等の第I族金属：錫、チタン、ジルコニウム等の第IV族金属、バナジウムの第V族、クロム等の第VI族、マンガン等の第VII族の金属成分を挙げることができる。これらの金属成分の内でもコバルト成分は、酸素吸収速度が大きく、本発明の目的に特に適したものである。

【0041】遷移金属触媒は、上記遷移金属の低価数の無機酸塩或いは有機酸塩或いは錯塩の形で一般に使用される。無機酸塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ酸塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。一方有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、カルボン酸塩が本発明の目的に好適であり、その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、リンデル酸、ツズ酸、ベトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩が挙げられる。一方、遷移金属の錯体としては、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとの錯体を使用され、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1, 3-シクロヘキサジオン、メチ

レンビス-1, 3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1, 3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1, 3-シクロヘキサジオン、ベンゾイル-p-クロロベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロロベンゾイル)メタン、ビス(メチレン-3, 4-ジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、アセチルアセトン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)-メタン及びジピバロイルメタン等を用いることができる。

【0042】〔樹脂組成物〕本発明の樹脂組成物においては、酸化性有機成分が0.01乃至10重量%、特に1.0乃至7重量%で含有されていることが好ましい。また、この樹脂組成物においては、遷移金属触媒が金属量換算で少なくとも300 ppm、特に310乃至800 ppmの量で含有されていることが好ましい。

【0043】酸化性有機成分の量が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して、酸素吸収性が低下する傾向があり、一方酸化性有機成分の量が上記範囲を上回ると、酸素吸収性の点では格別の利点がなく、樹脂組成物の強度やガス遮断性が低下し、成形性が悪くなる傾向にあるので好ましくない。また、遷移金属触媒の量が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して、酸素吸収性が低下する傾向があり、一方この量が上記範囲を上回ると樹脂組成物の劣化傾向が増大するので、やはり好ましくない。

【0044】熱可塑性樹脂に酸化性有機成分及び遷移金属触媒を配合するには、種々の手段を用いることができる。この配合には、格別の順序はなく、任意の順序でブレンドを行ってよい。例えば、酸化性重合体を熱可塑性樹脂に乾式ブレンド或いはメルトブレンドすることにより、両者のブレンド物を容易に調製することができる。一方、遷移金属触媒は熱可塑性樹脂や酸化性有機成分に比して少量であるので、ブレンドを均質に行うために、一般に遷移金属触媒を有機溶媒に溶解し、この溶液と粉末或いは粒状の熱可塑性樹脂或いは更に酸化性有機成分とを混合し、必要によりこの混合物を不活性雰囲気下で乾燥するのがよい。

【0045】遷移金属触媒を溶解させる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエ

チルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いることができ、一般に遷移金属触媒の濃度が 5 乃至 90 重量%となるような濃度で用いるのがよい。

【0046】熱可塑性樹脂、酸化性有機成分及び遷移金属触媒の混合、及びその後の保存は、組成物の前段階での酸化が生じないように、非酸化性雰囲気中で行うのがよい。この目的に減圧下或いは窒素気流中での混合或いは乾燥が好ましい。この混合及び乾燥は、ペント式或いは乾燥機付の押出機や射出機を用いて、成形工程の前段階で行うことができる。また、遷移金属触媒を比較的高い濃度で含有する熱可塑性樹脂及び／または酸化性有機成分のマスターバッチを調製し、このマスターバッチを未配合の熱可塑性樹脂と乾式ブレンドして、本発明の酸素吸収性樹脂組成物を調製することもできる。尚、本発明で熱可塑性樹脂としてポリアミド樹脂を用いる場合には、一般的な乾燥条件である 120 乃至 180℃の温度で、0.5 乃至 2 mmHg の減圧下 2 乃至 6 時間乾燥して後述する成形に用いるのがよい。

【0047】本発明で用いるの酸素吸収層には、一般に必要なではないが、所望によりそれ自体公知の活性化剤を配合することができる。活性化剤の適当な例は、これに限定されないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、各種アイオノマー等の水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体である。これらの水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体は、熱可塑性樹脂 100 重量部当たり 30 重量部以下、特に 0.01 乃至 10 重量部の量で配合することができる。本発明に用いる酸素吸収層には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属セッケンやワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム、等の公知の樹脂配合剤を、それ自体公知の処方に従って配合できる。例えば、滑剤を配合することにより、スクリュウへの樹脂の食い込みが改善される。滑剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケン、流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、およびそれらの混合系が一般に用いられる。滑剤の添加

量は、熱可塑性樹脂基準で 50 乃至 1000 ppm の範囲が適当である。

【0048】本発明の樹脂組成物は、メルトブレンド後には、熱可塑性樹脂が連続相（マトリックス）及び酸化性有機成分が分散相として存在している。分散相である酸化性有機成分の最小長さが、400 nm 以下であることが酸素吸収性や成形性の点で好ましい。分散体の最小長さとは 2 本の平行な直線で分散体に接するように挟んだ時に平行な直線の間隔がもっとも狭くなる部分の長さのことである。即ち、この分散粒径が上記範囲よりも上回ると、上記範囲内にある場合に比して、酸素吸収性が低下するので好ましくなく、また成形性及び透明性の点でも望ましくない。

【0049】〔多層包装材料〕本発明では、上記樹脂組成物の少なくとも 1 層を、必要により他の樹脂層の少なくとも 1 層と組み合わせて、カップ、トレイ、ボトル、チューブ容器等や蓋体等の包装材料として用いられる。一般に、酸素吸収性の樹脂組成物の層は、容器などの外表面に露出しないように容器などの外表面よりも内側に設けるのが好ましく、また内容物との直接的な接触を避ける目的で、容器などの内表面より外側に設けるのが好ましい。かくして、多層包装材料の少なくとも 1 個の中間層として、酸素吸収性樹脂組成物層を設けるのが望ましい。

【0050】多層構成の包装材料の場合、酸素吸収層と組み合わせる他の樹脂層としては、オレフィン系樹脂や熱可塑性ポリエステル樹脂などの耐湿性樹脂やガスバリアー性樹脂等が挙げられる。オレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、線状超低密度ポリエチレン（LVLDPE）等のポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1 共重合体、プロピレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）或いはこれらのブレンド物等が挙げられる。また、熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、或いはこれらの共重合ポリエステル、更にはこれらのブレンド物等が挙げられる。更に、ガスバリアー性樹脂の最も適当な例としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）を挙げることができ、例えば、エチレン含有量が 20 乃至 60 モル%、特に 25 乃至 50 モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96 モル%以上、特に 99 モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形

成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール：水の重量比で85：15の混合溶媒中30℃で測定して0.01 dl/g以上、特に0.05 dl/g以上の粘度を有することが望ましい。更にまた、バリアー性樹脂の他の例としては、環状オレフィン系共重合体(COC)、特にエチレンと環状オレフィンとの共重合体、特に三井化学社製のAPEL等を用いることができる。

【0051】積層構造の適当な例は、酸素吸収性樹脂組成物の層(以下単に酸素吸収層と呼ぶ)をOARとして表して、次の通りである。また、どちらの層を内面側に

10 するかは、目的によって自由に選択することができる。二層構造：PET/OAR、PE/OAR、PP/OAR、

三層構造：PE/OAR/PET、PET/OAR/PET、PE/OAR/PP、EVOH/OAR/PET、PE/OAR/COC、

四層構造：PE/PET/OAR/PET、PE/OAR/EVOH/PET、PET/OAR/EVOH/PET、PE/OAR/EVOH/COC、

五層構造：PET/OAR/PET/OAR/PET、20 PE/PET/OAR/EVOH/PET、PET/OAR/EVOH/COC/PET、PET/OAR/PET/COC/PET、PE/OAR/EVOH/COC/PET、

六層構造：PET/OAR/PET/OAR/EVOH/PET、PE/PET/OAR/COC/EVOH/PET、PET/OAR/EVOH/PET/COC/PET、

七層構造：PET/OAR/COC/PET/EVOH/OAR/PET、

などである。

【0052】上記積層体の製造に当たって、各樹脂層間に必要により接着剤樹脂を介在させることもできる。このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル(—CO—)基を主鎖又は側鎖に、1乃至700ミリイキバレント(meq)/100g樹脂、特に10乃至500meq/100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の適当な例は、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合熱可塑性等の1種又は2種以上の組合せである。これらの樹脂は、同時押出或いはサンドイッチラミネーション等による積層に有用である。また、予じめ形成されたガスバリアー性樹脂フィルムと耐湿性樹脂フィルムとの接着積層には、イソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化型接着剤樹脂も使用される。

【0053】本発明の多層包装材料において、酸素吸収層の厚みは、特に制限はないが、一般に1乃至100μm、特に5乃至50μmの範囲にあるのが好ましい。即ち、酸素吸収層の厚みがある範囲よりも薄くなると酸素吸収性能が劣り、またある範囲よりも厚くなっても酸素吸収性の点では格別の利点がなく、樹脂量が増大するなど経済性の点、材料の可撓性や柔軟性が低下するなどの容器特性の点では不利となるからである。

【0054】本発明の多層包装材料において、全体の厚みは、用途によっても相違するが、一般に30乃至7000μm、特に50乃至5000μmのあるのがよく、一方酸素吸収性中間層の厚みは、全体の厚みの0.5乃至95%、特に1乃至50%の厚みとするのが適当である。

【0055】本発明の多層包装材料は、前述した酸素吸収層を用いる点を除けば、それ自体公知の方法で製造が可能である。例えば、フィルム、シート或いはチューブの成形は、前記樹脂組成物を押出機で熔融混練した後、Tダイ、サーキュラーダイ(リングダイ)等を通して所定の形状に押出すことにより行われ、Tダイ法フィルム、ブローウンフィルム等が得られる。Tダイフィルムはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルムが形成される。また、前記樹脂組成物を射出機で熔融混練した後、射出金型中に射出することにより、容器や容器製造用のプリフォームを製造する。更に、前記樹脂組成物を押出機を通して、一定の熔融樹脂塊に押し出し、これを金型で圧縮成形することにより、容器や容器製造用のプリフォームを製造する。成形物は、フィルム、シート、ボトル乃至チューブ形成用パリソン乃至はパイプ、ボトル乃至チューブ形成用プリフォーム等の形をとり得る。パリソン、パイプ或いはプリフォームからのボトルの形成は、押出物を一對の割型でピンチオフし、その内部に流体を吹込むことにより容易に行われる。また、パイプ乃至はプリフォームを冷却した後、延伸温度に加熱し、延伸ブロー成形機中に供給し、金型内にセットして、延伸棒の押し込みにより軸方向に延伸すると共に、流体圧によって周方向に延伸することにより、延伸ブローボトル等が得られる。延伸ブロー成形されたボトルは、それ自体公知の手段で熱固定することもでき、熱固定はワンモールド法でブロー成形金型で行うこともできるし、また、ツーモールド法でブロー成形金型とは別個の熱固定用金型で行うこともできる。他の延伸ブロー成形としては、本願の出願人に係る特許第2917851号公報に例示されるように、パイプ乃至プリフォームを一次ブロー金型を用いて最終ブロー金型成形体よりも大きい寸法の一次ブロー成形体とし、次いでこの一次ブロー成形体を加熱収縮させた後、二次ブロー金型を用いて二軸延伸ブロー成形を行って最終ブロー成形体とする二段延伸ブロー成形体が挙げられる。この延伸ブロー成形よれば、底部が十分に延伸薄肉化され、熱間充

填、加熱滅菌時の底部の変形、耐衝撃性に優れた延伸ブロー成形体を得ることができる。更に、また、フィルム乃至シートを、真空成形、圧空成形、張出成形、プラグアシスト成形等の手段に付することにより、カップ状、トレイ状等の包装容器やフィルム乃至シートからなる蓋材が得られる。

【0056】フィルム等の包装材料は、種々の形態の包装袋として用いることができ、その製袋は、それ自体公知の製袋法で行うことができ、三方或いは四方シールの通常のパウチ類、ガセット付パウチ類、スタンディングパウチ類、ピロー包装袋などが挙げられるが、この例に限定されない。

【0057】多層押出成形体の製造には、それ自体公知の共押出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数の押出機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は上記と同様にして押し出し成形を行えばよい。また、多層射出成形体の製造には、樹脂の種類に応じた数の射出成形機を用いて、共射出法や逐次射出法により多層射出成形体を製造することができる。更に、多層フィルムや多層シートの製造には、押出コート法や、サンドイッチラミネーションを用いることができ、また、予め形成されたフィルムのドライラミネーションによって多層フィルムあるいはシートを製造することもできる。

【0058】本発明の多層包装材料は、酸素による内容物の香味低下を防止しうる容器として有用である。充填できる内容物としては、飲料ではビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品等、その他では医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素存在下で劣化を起しやすい内容品などが挙げられるが、これらの例に限定されない。

【0059】

【実施例】本発明を次の例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものでない。

【0060】[多層フィルムの酸素透過量測定] 内容積60mlのカップ状容器のハイレトフレックス(HR78-84W東洋製罐(株)製スチール箔/ポリプロピレン積層容器)に水1ccを入れ、多層フィルムを蓋材として窒素雰囲気下でヒートシールした。これらカップを95℃-30分のボイル処理を行い、30℃-80%RHにて保管し、ガスクロマトグラフィー(GC-8AIT、GC-3BT:共に(株)島津製作所製、検出器:TCD(100℃)、カラム:モレキュラーシーブ5A(60℃)、キャリアーガス:アルゴン)を用いて、カップ内の酸素濃度を測定した。この酸素濃度から、酸素透過量を計算した。

【0061】[多層ボトル内の溶存酸素濃度]多層ボトルに、窒素ガスをボトル内にフローしながら無酸素水を充填し、気泡を混入させずにアルミキャップでシールし

た。これら多層ボトルをそのまま55℃にて保管し、水中溶存酸素濃度計(oxygen indicator:orbisphere laboratories)を用いて、多層ボトル内に充填された水中溶存酸素濃度を測定した。

【0062】[熱可塑性樹脂中の不飽和二重結合重合体の分散観察]多層フィルム、多層ボトルより幅2mm、長さ12mmの試料片を切り出し、シリコン製の型にてエポキシ樹脂中に埋め込み固めた。マイクロームにより試料片断面を面出し後、クロロホルム(高速液体クロマトグラフ用特級:キシダ化学(株)製)で面出し部のみ1時間攪拌洗浄・12時間乾燥させた後、真空中にて1分間、10mAでPt蒸着し前処理した。走査型電子顕微鏡(JSM-6300F:日本電子(株)製)で加速電圧を10kVにして前処理した試料片断面を観察した。

【0063】[実施例1]熱可塑性樹脂として溶解度指数(Sp値)が11.6で、末端アミノ基濃度が87eq/10⁶gのポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)樹脂(T-600:東洋紡績(株)製)、遷移金属触媒としてコバルト含有率14%のネオデカン酸コバルト(DICANATE5000:大日本インキ化学工業(株)製)を用いてタンブラーにて混合し、ネオデカン酸コバルトをMXD6表面にコバルト量で400ppm付着させた。次いで、液体フィーダーを用い、酸化性有機成分としてマレイン酸変性ポリブタジエン(M-2000-20:日本石油化学(株)製)を滴下しながら、コバルトを付着させたMXD6樹脂を37mm径スクリューを内蔵する2軸押出機から押し出して、ネオデカン酸コバルトをコバルト量で400ppm、マレイン酸変性ポリブタジエンを5重量%含有する酸素吸収性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物をTダイ押出機に供給して成形温度260℃で厚み20μmの酸素吸収性フィルムを作成した。上記フィルムをマルチコーターにてラミネートし、12μmPET/20μm酸素吸収性フィルム/50μmPPの構成の多層フィルムを作成した。上記多層フィルムを蓋材として密封したカップを95℃-30分ボイル処理し、30℃、80%RHにおいて30日保管後の容器内への酸素透過量を測定した。また、酸素吸収性フィルムの製膜性の確認、分散体の最小長さ及び酸素透過量の測定を行い、その結果を表1に示す。

【0064】[比較例1]酸化性有機成分としてポリブタジエン(B-2000:日本石油化学(株)製)を用いること以外はすべて実施例1と同等の条件で酸素吸収性フィルムを成形したが、製膜することができなかった。その結果を表1に示す。

【0065】[比較例2]熱可塑性樹脂として溶解度指数が7.9のポリプロピレン(PP)(パッPPFC3D、日本ポリケム(株)製)を用い、成形温度を230℃とすること以外はすべて実施例1と同様にして酸素吸収性フィルム、多層フィルムを作成し、同様の確認及び測定を行った。その結果を表1に示す。

【0066】【比較例3】熱可塑性樹脂としてとして溶解度指数が8.0のポリエチレン（PE）（ミカド L70 5、住友化学（株）製）を用い、成形温度を180℃とすること以外はすべて実施例1と同様にして酸素吸収性*

* フィルム、多層フィルムを作成し、同様の確認及び測定を行った。その結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

	フィルムの製膜性 ^(注1)	酸素透過量 (cc/cup)	分散体の最小長さ (nm)
実施例1	○	0.0004	≤400
比較例1	×（ゲル化）	—	注2
比較例2	○	5.0991	≤400
比較例3	○	4.8875	≤400

注1）○：製膜性良好、外観良好、×：製膜性不良、外観不良

注2）μmオーダーの大きさのゲルが頻発

【0068】【実施例2】ポリエチレンテレフタレート（PET）（J-125T、三井化学（株）製）を内外層用射出機に、実施例1で作成したMXD6とネオデカン酸コバルトとマレイン酸変性ポリブタジエンからなる樹脂組成物を中間層用射出機に供給して、射出ノズルの温度を280℃、樹脂圧力250kgf/cm²の条件で射出金型内に共射出成形して、内外層がPET、中間層が実施例1で用いた酸素吸収性樹脂組成物、目付量が32g、中間層の容積率が6%である2種3層プリフォームを成形した。このプリフォームをPETのガラス転移点以上の110℃に加熱し、150℃に加熱した金型内で二軸延伸ブロー成形を行い、内容量が500mlの2種3層多層ボトルを得た。この多層プリフォーム及び多層ボトルの成形性の確認、分散体の最小長さ及び55℃、28日保管後の多層ボトル内の溶存酸素濃度を測定した。その結果を表2に示す。

【0069】【実施例3】熱可塑性樹脂としてとして溶解度指数が11.1で、エチレン含有量が32モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）（EP-F101B：（株）クラレ製）を用いること以外はすべて実施例2と同様にして多層プリフォーム及び多層ボトルを作成し、同様の確認及び測定を行った。その結果を表2に示す。

【0070】【実施例4】熱可塑性樹脂としてとして溶解度指数が10.7のポリエチレンテレフタレート（P※

※ET）（J-125T：三井化学（株）製）を用いること以外はすべて実施例2と同様にして多層プリフォーム及び多層ボトルを作成し、実施例2と同様の確認及び測定を行った。その結果を表2に示す。

【0071】【実施例5】熱可塑性樹脂としてとして溶解度指数が10.7バリアー性共重合ポリエステル（B-レジン：三井化学（株）製）を用いること以外はすべて実施例2と同様にして多層プリフォーム及び多層ボトルを作成し、同様の確認及び測定を行った。その結果を表2に示す。

【0072】【比較例4】酸化性有機成分として前記ポリブタジエンを用いること以外はすべて実施例2と同様にして多層プリフォームを成形したが、満足なプリフォームは得られず、多層ボトルも得られなかった。その結果を表2に示す。

【0073】【比較例5】遷移金属系触媒として前記ネオデカン酸コバルトをコバルト量で200ppm、酸化性有機成分として水酸基変性ポリブタジエン（R-45HT：出光石油化学（株）製）を用いること以外はすべて実施例2と同様にして多層プリフォームを成形したが、満足なプリフォームは得られず、多層ボトルも得られなかった。その結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	プリフォームの成形性 ^(注3)	ボトルの成形性 ^(注3)	溶存酸素量 ppb	分散体の最小長さ (nm)
実施例2	○	○	373	≤300
実施例3	○	○	408	≤400
実施例4	○	○	343	≤300
実施例5	○	○	351	≤300
比較例4	×	×	—	注4)
比較例5	× ^(注5)	× ^(注5)	—	≤600

注3）○：成形性良好、外観良好、×：成形性不良、外観不良

注4）μmオーダーのゲルが頻発

注5）波うち、外観不良

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、（A）溶解度指数（S

p値)が9.5以上で且つ溶融押出可能な熱可塑性樹脂と、(B)側鎖または末端に官能基を有し且つ酸化可能な有機成分と、(C)遷移金属触媒とを含有する樹脂組成物とすることで、優れた酸素吸収性を有すると共に、樹脂層を通しての酸素透過を長期にわたって低減させることが可能でありしかも成形性や機械的強度にも優れて*

* いるという利点が達成される。また、この樹脂組成物の層で包装材料を形成することにより、樹脂組成物の層が酸素吸収性に優れていると共に、樹脂層自体が優れた酸素バリアー性や強度をも保持しているという利点が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 K	3/10	C 0 8 K	3/10
C 0 8 L	29/04	C 0 8 L	29/04
	67/00		67/00
	77/00		77/00
//(C 0 8 L	101/00	C 0 8 L	13:00
	13:00)		

(72)発明者 山田 俊樹
神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地 4
東洋製罐グループ総合研究所内

※ F ターム (参考) 3E067 AA03 AA11 AB01 AB26 BA03A

BB14A BB22A CA06 EE25

EE32 EE33 FA01 FC01

4F071 AA11 AA11X AA12 AA12X

AA13 AA13X AA15X AA29X

AA32X AA36X AA43 AA54

AA77 AB15 AB19 AC07 AC09

AC10 AF08 AH04 AH05

4F100 AK01A AK01B AK01C AK02A

AK07 AK08 AK42 AK46A

AK46J AK51A AK51J AK69A

AK79J AL01A AL07A BA03

BA07 BA10B BA10C GB15

JB16A JD02 JD04B JD04C

YY00A

4J002 AC022 AC102 BB221 BE031

BN062 BN132 BN142 CF041

CF061 CL011 CL031 DD076

DF036 DG046 DH036 DJ006

EE046 EG046 EG076 FD202

FD206 GF00 GG01 GG02